

T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

34364

DEĞİŞİK SÜBSTİTÜENT İHTİVA EDEN
vic-DİOKSİM-METAL KOMPLEKSLERİNE AİT
TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Yrd.Doç.Dr. Tefvik ATALAY

Hazırlayan
Uzman Sabri ALPAYDIN

KONYA-1994

T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEĞİŞİK SÜBSTİTÜENT İHTİVA EDEN
vic-DİOKSİM-METAL KOMPLEKSLERİNE AİT
TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN TAYİNİ

Sabri ALPAYDIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
KONYA, 1994

Bu tez 01/07/1994 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Prof.Dr. M. Ayhan ZEREN Yrd.Doç.Dr. Tevfik ATALAY Yrd.Doç.Dr. Erdal ÖZKAN

(Üye)



(Danışman)



(Üye)



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
Değişik Süstitüent İhtiva Eden vic-Dioksim Metal Komplekslerine Ait
Termodinamik Parametrelerin Tayini

Sabri ALPAYDIN
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Yrd.Doç.Dr. Tevfik ATALAY
1994: 27 Sayfa

Jüri:

Prof.Dr. M. Ayhan ZEREN
Yrd.Doç.Dr. Tevfik ATALAY Yrd.Doç.Dr. Erdal ÖZKAN

Bu çalışmada bazı vic-dioksim-metal komplekslerinin termodinamik kararlılık sabitleri ($\ln K^\circ$), serbest enerji değişimleri (ΔG°), oluşum entalpileri (ΔH°) ve entropileri (ΔS°) spektrofotometrik metod kullanılarak 60:40 etanol-su ortamında hesaplandı.

Çalışmada kullanılan benzilaminofenilglioksim (BAFGH₂), p-toluidinofenilglioksim (PTFGH₂) ve o-toluidinofenilglioksim (OTFGH₂) literatüre uygun olarak sentezlendi. Bu ligandların 60:40 etanol-su ortamında farklı iyonik şiddetlerde (0,07, 0,13 ve 0,20 M) ve farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35 ve 40±0,1°C) spektrofotometrik metodla asitlik sabitleri tesbit edildi.

Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metal iyonlarının bu ligandlarla vermiş oldukları komplekslerin stokiyometrisi Job metoduyla tayin edildi. Bu komplekslerin yukarıdaki sıcaklıklar ve iyonik şiddetlerdeki molar absorblama katsayıları (ϵ) ve kararlılık sabitleri ($\ln K$) hesaplandı. Her bir sıcaklık için $\ln K$ ile iyon şiddeti arasında çizilen grafik sıfır iyonik şiddete ekstrapole edilerek termodinamik kararlılık sabitleri ($\ln K^\circ$) bulundu.

Her bir metal-ligand sistemi için $\ln K^\circ$ ile $1/T$ arasında grafik çizildi ve lineer bir doğru elde edildi. Bu lineer doğrunun eğiminden ΔH° ; $\ln K^\circ$ eksenini kesim noktasından da ΔS° değerleri bulundu. $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ denklemi kullanılarak ΔG° değerleri hesaplandı.

Sonuç olarak birbirinin izomeri olan üç vic-dioksimin üç farklı metalle vermiş oldukları komplekslerin dayanıklılıkları karşılaştırıldı.

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

Determination of Thermodynamic Parameters of Metal Complexes of Some vic-Dioximes That Contain Different Substituents

Sabri ALPAYDIN

Selçuk University

Institute of Sciences

Chemistry Section

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Tevfik ATALAY

1994: 27 Pages

Jury:

Prof.Dr. M. Ayhan ZEREN

Assoc.Prof.Dr. Tevfik ATALAY

Assoc.Prof.Dr. Erdal ÖZKAN

In this work the thermodynamic stability constants ($\ln K^\circ$), free energy changes (ΔG°), formation enthalpies (ΔH°) and entropies (ΔS°) of some vic-dioxime-metal complexes were determined, using spectrophotometric method in the presence of ethanol-water mixture (60:40).

Benzylaminophenylglyoxime (BAFGH₂), p-Toluidinophenylglyoxime (PTFGH₂) and o-Toluidinophenylglyoxime (OTFGH₂) used in this work, were synthesized via literature procedure. The acidity constants of this ligands were determined with various ionic strengths (0.07, 0.13 and 0.20 M) and temperatures (25, 30, 35 and 40±0.1°C in the presence of ethanol-water mixture (60:40).

The complexes were formed by reacting Co(II), Ni(II) and Cu(II) ions with these ligands, their stoichiometries were determined by Job method. The stability ($\ln K$), the thermodynamic stability ($\ln K^\circ$) and the molar absorption (ϵ) constants of these complexes were calculated with various ionic strengths and temperatures, shown above.

For each metal-ligand system, values of $\ln K^\circ$ were plotted against $1/T$. A straight line was obtained. The values of ΔH° and ΔS° may be calculated, respectively, from the slope and the intercept of the plot. Using the equation $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ the values of ΔG° for each metal-ligand were calculated.

In addition, the stabilities of the formed metal complexes of three vic-dioximes were compared.

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma, S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yrd.Do. Dr. Tevfik ATALAY' ın yönetiminde yürütölmüş ve S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne "Yüksek lisans" tezi olarak sunulmuŐtur.

Yüksek lisans çalıŐmamın yönetimini kabul eden ve tezin hazırlanmasında yakın ilgi ve yardımını esirgemeyen Sayın Hocam Yrd.Doç.Dr. Tevfik ATALAY'a sonsuz saygı ve Őükranlarımı sunarım.

Çalışma süresince her türlü yardımını gördüğüm Yrd.Doç.Dr. Erdal ÖZKAN' a ve ligandların sentezinde bana yardımcı olan Yrd.Doç.Dr. H. İsmet UÇAN' a teşekkürü bir borç bilirim.

Sabri ALPAYDIN

İÇİNDEKİLER

Özet	i
Abstract	ii
Teşekkür	iii
1. GİRİŞ	1
1.1. Oksimlerin Genel Özellikleri	2
1.2. Asitlik Sabiti Tayini Metodu	4
1.3. Molar Absorblama Katsayısı Tayini Metodu	6
1.4. Kararlılık Sabiti Tayini Metodu	7
1.5. Kararlılık Sabitine İyon Şiddetinin Etkisi	9
1.6. Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması	10
2. DENEYSEL BÖLÜM	11
2.1. Kullanılan Cihazlar	11
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	11
2.3. Ligandların pK_a Tayini	12
2.4. Kompleks Stokiyometrilerinin Tayini	14
2.5. Komplekslerin Kararlılık Sabiti ve Termodinamik Parametrelerinin Tayini	14
2.5.1. BAFGH ₂ İle Yapılan Deneyler	14
2.5.2. OTFGH ₂ İle Yapılan Deneyler	18
2.5.2. PTFGH ₂ İle Yapılan Deneyler	19
3. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	21
4. KAYNAKLAR	24
5. ÖZGEÇMİŞ	27

1. GİRİŞ

vic-Dioksimlerle ilgili çalışmalar, ilk defa 1905'de Tschugaeff (1) tarafından nikel dimetilglioksimin sentezlenmesinden sonra başlamış ve gün geçtikçe bilim adamlarının daha fazla ilgisini çekmiştir. Özellikle bazı pilatin komplekslerinin kanser tedavisinde kullanılması, bu bileşiklerin önemini daha da arttırmıştır (2). Oksim metal bileşiklerinin koordinasyon kimyası, biyokimya, boyar maddeler ve ilaç kimyası gibi birçok alanlarda kullanılması, bu bileşiklerin izole edilerek özelliklerinin incelenmesinin önemini arttırmaktadır (3). Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılarıdaki önemi, sanayide kullanım oranının ve alanının günden güne artması; son zamanlarda kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunması oksimlerin önemini arttırmış ve özellikle vic-dioksim kompleksleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur. Vitamim B₁₂ ve bitkilerin klorofil renk madesinin vic-dioksim komplekslerine benzerliğinden dolayı, bu komplekslerin biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması, oksimlerin önemini bir kat daha arttırmıştır (2,4).

Koordinasyon bileşiklerinin analitik kimyada dimetilglioksim örneğinde olduğu gibi, kalitatif ve kantitatif olarak metal tayinlerinde kullanım alanları gün geçtikçe artmakta ve bu konuda çeşitli metodlar geliştirilmektedir (5).

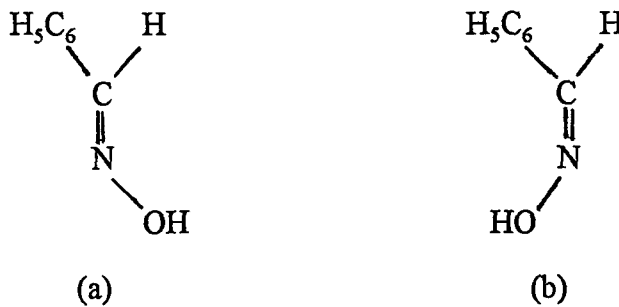
Koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitleri, termodinamik kararlılık sabitleri ve buna bağlı olarak termodinamik parametrelerinin tayininde potansiyometrik (6-10) ve spektrofotometrik (11-13) metodlar kullanılmıştır. Bazı oksimlerin geçiş metal iyonları ile verdikleri komplekslerin kararlılık sabitlerinin ve termodinamik parametrelerinin tayini aynı metodlar kullanılarak yapılmıştır (14-19).

Çalışmada kullanılan ligandlar (benzilaminofenilglioksim (BAFGH₂), o-toluidinofenilglioksim (OTFGH₂) ve p-toluidinofenilglioksim (PTFGH₂)) literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (20). Literatür taramamızda bu ligandlarla ilgili termodinamik çalışmalara rastlanmamıştır. Bu nedenle çalışmamızda bu ligandların

bazı geçiş metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin termodinamik kararlılık sabitlerinin ve termodinamik parametrelerinin spektrofotometrik metotla tayini amaçlandı. Çalışma 60:40 etanol-su ortamında farklı iyonik şiddetlerde ve farklı sıcaklıklarda yapıldı. Ligandların Co(II), Ni(II) ve Cu(II) ile verdikleri komplekslerin kararlılık sabitleri ($\ln K$), termodinamik kararlılık sabitleri ($\ln K^\circ$) ve termodinamik parametreleri (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) hesaplandı.

1.1. Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler basitce aldehit ve ketonların hidroksilamin ile kondensasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Oksim kelimesi genel bir isimlendirme olup, önceleri türedikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi getirilerek adlandırılıyordu. Örneğin: benzaldoksim [$C_6H_5-CH=NOH$], asetonoksim [$(CH_3)_2C=NOH$], asetaldoksim [$CH_3-CH=NOH$] v.b. gibi. Bu gün ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla "hidroksiimino" eki ile adlandırılmaktadırlar. Örneğin: [$CH_3-C(N-OH)-COOH$] bileşiği 2-hidroksiimino propiyonik asit olarak adlandırılır(4).



Şekil 1.1.1. a) syn-benzaldoksim ve b) anti-benzaldoksim.

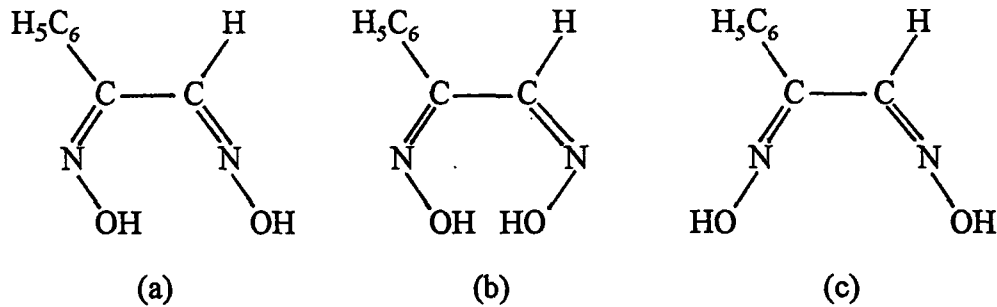
Oksimlerin ve türevlerinin geometrik izomerleri genellikle "syn-" ve "anti-" ön ekleriyle gösterilir (21). Asimetrik aldehit veya ketonlardan meydana gelen

oksimlerde, asimetrik grupların ayırt edilmesi gerekir(22). Aldehitlerden meydana gelen oksimlerde "syn-" ön eki oksimin çift bağı etrafındaki H ve OH aynı tarafta, "anti-" ön eki ise zıt tarafta olması halinde kullanılır (Şekil 1.1.1). Ketonlardan meydana gelen oksimlerde adlandırma birinci süstitüentün yeri referans alınarak yapılır (Şekil 1.1.2).



Şekil 1.1.2. a) syn-metil etil ketoksim veya anti-etil metil ketoksim ve b) syn-etil metil ketoksim veya anti-metil etil ketosim.

vic-Dioksimlerde ise bu ekler OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılır (Şekil 1.1.3).



Şekil 1.1.3. a) amphi-fenilglioksim, b) syn-fenilglioksim ve c) anti-fenil glioksim.

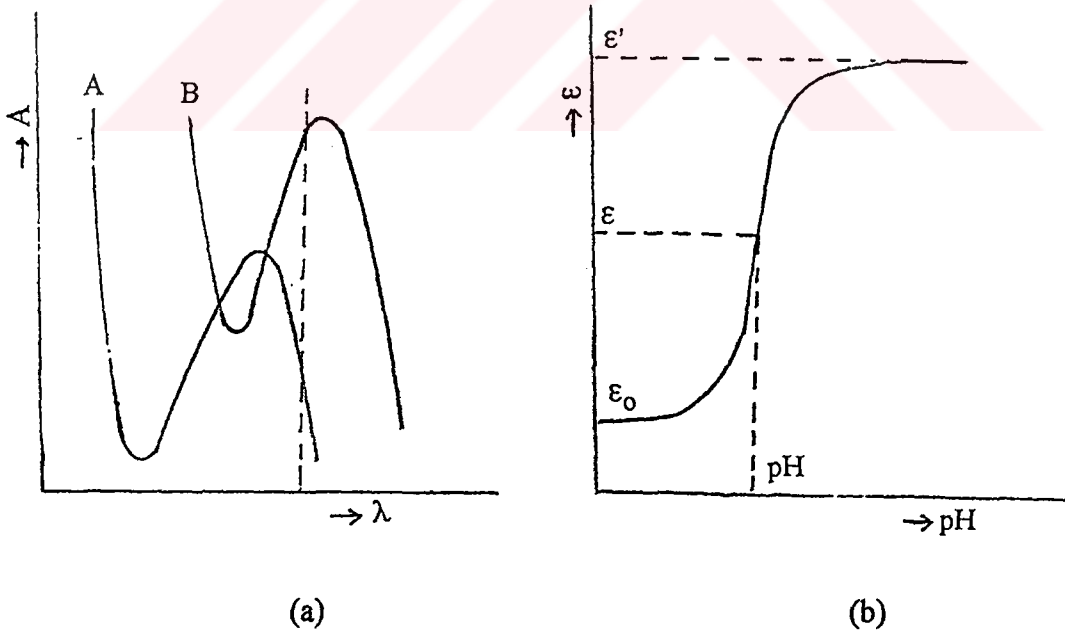
Genellikle vic-dioksim konfigürasyonlarında "anti-" formu "amphi-" formuna nazaran daha düşük enerjili yani, daha kararlıdır. Aynı zamanda "anti-" formlarında eri-

me noktası "amphi-" formlarına nazaran, bazı istisnalar haricinde daha yüksektir (23).

Oksimler genellikle renksiz orta derecede eriyen katı maddeler olup suda çok az çözünürler. Oksimler taşıdıkları azometin (>C=N) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil (O-H) grubundan dolayı da zayıf asidik karakterde olan anfoter maddelerdir (4). vic-Dioksimlerde azometin grubuna bağlı olan sübstitüente göre asitlik gücünde büyük değişiklikler olmaktadır (24).

1.2. Asitlik Sabiti Tayini Metodu

Asitlik sabitleri potansiyometrik veya spektrofotometrik metodlarla tayin edilebilir. Literatür taramamızda bu metodların farklı uygulamalarının olduğu görüldü (24-29).



Şekil 1.2.1. a) A moleküler ve B iyonlaşmış halin spektrumu, b) ϵ -pH grafiği.

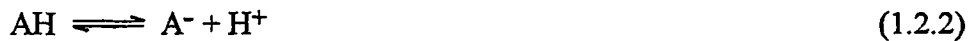
Çalışmamızda K_a tayini spektrofotometrik metodla yapıldı (27). Bu metod aşağıdaki gibi uygulanır: K_a tayininin yapılacağı çözücü ortamında pH' ları farklı bir seri karışım hazırlanır. Bu karışımlara oksim ilave edildiği anda referanslara karşı spektrumları alınır. Aynı anda titrasyon hücresinde pH' ları ölçülür. Sadece moleküler ve iyonlaşmış hali ihtiva eden iki spektrumun üst üste çakıştırılmasıyla moleküler halin minimum, iyonlaşmış halin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu(λ) tesbit edilir (Şekil 1.2.1a). Her bir pH' daki spektrumdan bu dalga boyuna karşılık gelen absorbans değerleri tesbit edilir. İlave edilen oksimin konsantrasyonu da belli olduğundan Beer kanunundan her bir pH için molar absorblama katsayısı (ϵ) hesaplanır. ϵ -pH grafiği çizilerek bir titrasyon eğrisi elde edilir (Şekil 1.2.1b).

Şekil 1.2.1b' deki titrasyon eğrisinde sıçramanın olduğu bölgedeki pH' larda ortamda hem moleküler hal hem de iyonlaşmış hal mevcuttur. Bu nedenle bu bölgedeki herhangi bir pH' daki ϵ değeri için,

$$\epsilon = \epsilon_0(1-X) + \epsilon' X \quad (1.2.1)$$

eşitliği yazılabilir. ϵ_0 moleküler hale, ϵ' iyonlaşmış hale ait molar absorblama katsayısı ve X ise iyonlaşan kısmın molkesridir.

AH şeklindeki zayıf asidik bir oksimin asitlik sabiti (K_a) için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.



$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad (1.2.3)$$

Diğer taraftan C_{AH} oksimin analitik konsantrasyonu olmak üzere;

$$[A^-] = XC_{AH} \quad (1.2.4)$$

$$[AH] = (1-X)C_{AH} \quad (1.2.5)$$

eşitlikleri yazılabilir. Bu eşitlikler (1.2.3) eşitliği ile birleştirilirse, X için (1.2.6) eşitliği elde edilir. Bu da (1.2.1) eşitliği ile birleştirilir ve gerekli düzenlemeler yapılırsa, K_a için

$$X = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \quad (1.2.6)$$

$$K_a = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon' - \epsilon} [H^+] \quad (1.2.7)$$

eşitliği elde edilir. Şekil 1.2.1b' den bulunan değerler bu eşitlikte yerlerine yazılarak K_a hesaplanır.

1.3. Molar Absorblama Katsayısı Tayini Metodu

Molar absorblama katsayısı Beer kanunundan faydalanılarak hesaplanır. Bu kanuna göre ölçülen absorbands ile konsantrasyon arasında aşağıdaki bağıntı vardır.

$$A = \epsilon l C \quad (1.3.1)$$

ϵ değeri deneysel olarak bulunur. Bunun için düşük konsantrasyonlarda ($10^{-4} - 10^{-5} M$) bir seri çözelti hazırlanır. Bu çözeltiler spektrofotometrenin küvetine konarak, maksimum absorbands verdiği dalga boyunda referanslarına karşı yapmış oldukları absorbandsları ölçülür. Böylece bulunan absorbands değerleri konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi (1.3.1) bağıntısına göre ϵl ye eşittir. Küvetin ışık yolu 1 de belli ise ϵ hesaplanabilir. A-C grafiği Beer kanunundan sapmalar nedeniyle her zaman bir doğru olmayabilir (30).

M^{2+} , AH ve MA_2 sırasıyla metal iyonunu, ligandı ve kompleksi göstermek üzere,



reaksiyonunda AH/M oranı çok büyük alındığında, denge iyice sağa kaydığından

$$C_M \approx [MA_2] \quad (1.3.3)$$

yazılabilir. Buradaki C_M metal iyonunun analitik konsantrasyonudur. Karışımların yaptıkları absorbanslar (A) ölçülerek çizilen A-C grafiğinden ϵ hesaplanır.

1.4. Kararlılık Sabiti Tayini Metodu

Kimyasal dengenin kantitatif olarak incelenmesine, 1864' de Guldberg ve Waage' nin kütlelerin tesiri kanununu formüle etmesinden sonra başlanmıştır. İlk denge sabitleri proton ihtiva eden çözeltilerde incelenmiş, daha sonraları basit inorganik ligadlarla metal iyonları arasındaki kompleks formasyonlarını incelemeye kullanılmıştır (3).

Kararlılık sabitleri spektrofotometrik ve potansiyometrik olarak hesaplanabilir. Spektrofotometrik olarak kararlılık sabitinin hesaplanması, dengedeki kompleksin maksimum absorbans verdiği dalga boyundaki absorbansının ölçülmesi esasına dayanır. Bu metotta sırasıyla; kompleksin maksimum absorbans verdiği dalga boyu (λ_{max}), kompleks stokiyometrisi (metal/ligand mol oranı), optimum pH ve molar absorblama katsayısı tayin edilir.

Oksim-metal kompleksleri oluşurken önce oksim bir protonunu kaybeder, sonra metal iyonu ile kompleks oluşturur. Bu nedenle uygun bir çözücü ortamında asitlik dissosiasyon (1.2.2) ve kompleks oluşum



dengeleri mevcuttur. Böyle bir dengedeki kompleksin kararlılık sabiti (K) için

$$K = \frac{[MA_2]}{[M] [A^-]^2} \quad (1.4.2)$$

eşitliği yazılır. Oksimin analitik konsantrasyonu için de

$$C_{AH} = [AH] + [A^-] + 2[MA_2] \quad (1.4.3)$$

eşitliği yazılabilir. (1.2.3) eşitliğinden $[AH]$ ' in değeri (1.4.3) eşitliğinde yerine yazılır ve gerekli düzenlemeler yapılırsa,

$$[A^-] = \frac{C_{AH} - 2[MA_2]}{(1 + [H^+]/K_a)} \quad (1.4.4)$$

eşitliği elde edilir. Diğer taraftan (1.4.1) dengesindeki metal iyonu konsantrasyonu için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$[M] = C_M - [MA_2] \quad (1.4.5)$$

(1.4.2), (1.4.4) ve (1.4.5) eşitlikleri birleştirilirse, kararlılık sabiti için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$K = \frac{[MA_2]}{(C_M - [MA_2]) (C_{AH} - 2[MA_2])^2} \left(\frac{K_a + [H^+]}{K_a} \right)^2 \quad (1.4.6)$$

Spektrofotometrede ölçülen absorpsiyonlar sadece MA_2 ' ye ait ise, dengedeki kompleksin konsantrasyonu absorpsiyon cinsinden yazılabilir.

$$[MA_2] = A/\epsilon \quad (l=1 \text{ cm}) \quad (1.4.7)$$

Bu eşitlik (1.4.6) eşitliğinde yerine konulursa,

$$K = \frac{A/\epsilon}{(C_M - A/\epsilon) (C_{AH} - 2A/\epsilon)^2} \left(\frac{K_a + [H^+]}{K_a} \right)^2 \quad (1.4.8)$$

eşitliği elde edilir. A , ϵ , C_M , C_{AH} ve K_a değerleri bilinirse kompleksin kararlılık sabiti hesaplanabilir.

1.5. Kararlılık Sabitine İyon Şiddetinin Etkisi

(1.4.1) denge reaksiyonu için verilen (1.4.2) eşitliği konsantrasyon denge sabitidir. Bu eşitlik aktif konsantrasyon cinsinden yazılırsa, termodinamik kararlılık sabiti (K°) adını alır.

$$K^\circ = \frac{a_{MA_2}}{a_M a_A^2} \quad (1.5.1)$$

Aktif konsantrasyon ile konsantrasyon arasında $a_i = f_i C_i$ bağıntısı vardır. Bu bağıntı (1.5.1) eşitliğinde yerine konulursa, kararlılık sabiti ile termodinamik kararlılık sabiti arasında aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$K^\circ = K \frac{f_{MA_2}}{f_M f_A^2} \quad (1.5.2)$$

bu bağıntıdaki f_i aktiflik katsayısı olup iyon şiddetine

$$\log f_i = 1.823 \times 10^6 \frac{Z_i^2}{(DT)^{3/2}} \sqrt{I} \quad (1.5.3)$$

eşitliği ile bağlıdır. Bu eşitlik Debye-Hückel sınır denklemini olup; Z_i iyon yükü, I iyon şiddeti, D çözücünün dielektrik sabiti ve T mutlak sıcaklıktır.

Aktiflik katsayısının bir olması halinde termodinamik kararlılık sabiti konsantrasyon kararlılık sabitine eşit olur. Bu da ancak iyon şiddetinin sıfır olmasıyla mümkündür. İyon şiddeti sıfır olan bir ortamda çalışmak mümkün olmadığından, farklı iyonik şiddetlerde çalışılır. $\ln K$ ile iyon şiddeti arasında çizilen grafiğin sıfır iyonik şiddete ekstrapole edilmesiyle $\ln K^\circ$ değeri bulunur. İşte bu değer termodinamik kararlılık sabitidir (7,8,11-13).

1.6. Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

Termodinamik parametreler bilinen termodinamik bağıntılar kullanılarak hesaplanır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.6.1)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (1.6.2)$$

Bu iki eşitlik birleştirilir ve gerekli düzenlemeler yapılırsa, $\ln K^\circ$ nın sıcaklığa bağlılığını veren

$$\ln K^\circ = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.6.3)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıya göre $\ln K^\circ$ ile $1/T$ arasında çizilen eğrinin eğiminden ΔH° ve kaymasından ΔS° hesaplanır. Bu grafiğin lineer olması kompleksleşme reaksiyonuna ait ΔC_p° nin sıfır olduğunu, dolayısıyla ΔH° ve ΔS° nin çalışma sıcaklığı aralığında, sıcaklığa bağlı olmadığını gösterir (7,8,11- 13).

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1. Kullanılan Cihazlar

- a) Shimadzu UV-160 recording spektrofotometre
- b) Stoperli, birbirine karşı meçli, ışık yolu 10 mm olan kuartz küvetler
- c) Crison 2002 pH-iyonmetre
- d) Lauda MT 3 sirkülatörlü termostat
- e) Socorex mikropipetler(10-100 µl,50-200µl,200-1000 µl ve 0.5-5 ml)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

a) Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich' ten temin edilmiştir. Etanol ise Tekel' den temin edilmiştir.

b) Ligand çözeltileri: Benzilaminofenilglioksim (BAFGH₂), o-toluidinofenilglioksim (OTFGH₂) ve p-toluidinofenilglioksim (PTFGH₂) literatürde belirtildiği gibi sentezlendi (20). Bu ligandların etanoldeki % 0,1 (w/v)' lik stok çözeltileri hazırlandı.

c) Metal çözeltileri: Kobalt(II) nitrat, Nikel(II) sülfat ve Bakır(II) sülfat çözeltileri distile su ile hazırlandı ve bilinen metodlar kullanılarak ayarlandı. Bu ayarlı metal iyonu çözeltileri distile su ile seyreltilerek, 0,001 M' lik stok çözeltileri hazırlandı.

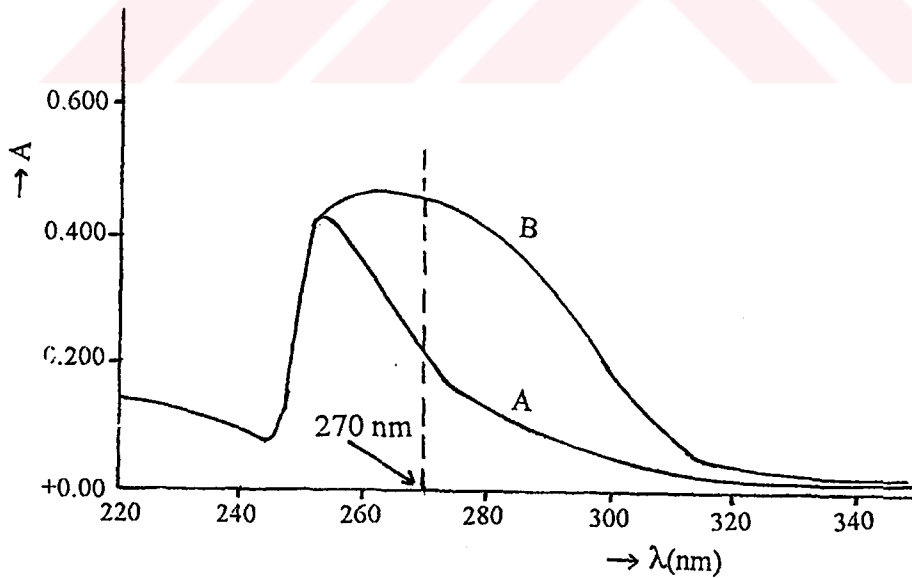
d) Tampon çözeltiler: Distile su ile sodyum asetat/asetik asit (C_T = 0,285 M, pH 5,6) ve sodyum karbonat/bikarbonat (C_T = 0,365 M, pH 9,5) tampon çözeltileri hazırlandı ve pH' ları kontrol edildi.

e) Sodyum nitrat çözeltileri: Sodyum nitratın asetat ve karbonat tamponlarında çözülmesiyle pH' ı 5,6 ve 9,5 olan 1 M' lik sodyum nitrat çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler komplekslerin optimum pH' ını sağlamak ve çalışma şartlarında iyon şiddetini sabit tutmak için kullanıldı.

2.3. Ligandların pK_a Tayini

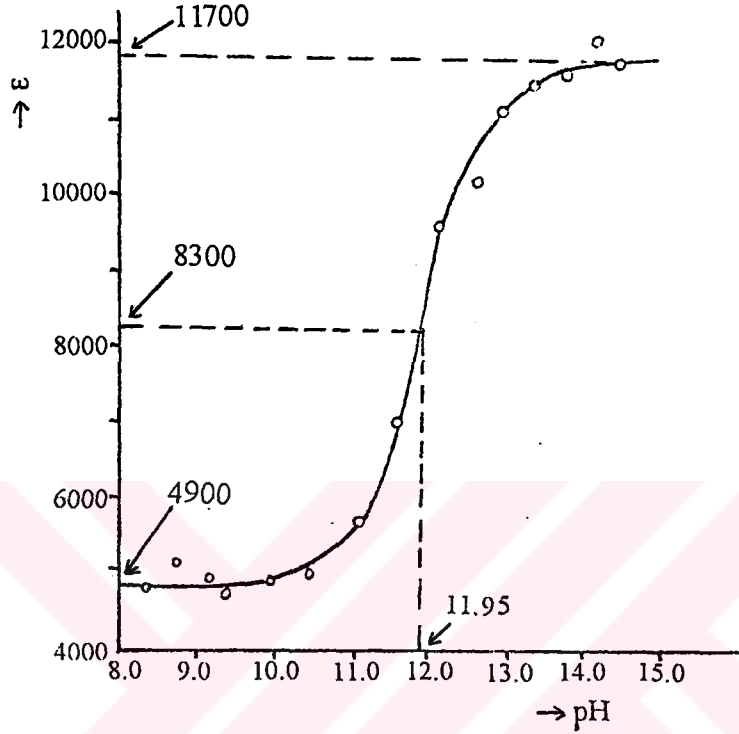
10 ml'lik balon jojeye 5,90 ml etanol, 2 ml 1 M NaNO_3 (tamponsuz) çözeltisi, ortamın pH'ı 7-15 arasında olacak şekilde, uygun hacimde NaOH çözeltisi ve 0,10 ml ligand çözeltisi ilave edildiğinde toplam hacim 10 ml olacak şekilde distile su ilave edilerek pH'ı farklı onbeş karışım hazırlandı ($I = 0,20$). Bu karışımlar 15 dakika 25°C 'daki termostatlı su banyosunda bekletildi. Her bir karışıma aynı süre ve sıcaklıkta bekletilmiş ligand ilave edilip karıştırıldıktan hemen sonra referanslarına karşı spektrumları alındı ve aynı anda titrasyon hücresinde pH'ları ölçülerek kaydedildi (Referanslar karışımdaki ligand yerine etanol alınarak hazırlandı).

Ligandın sadece moleküler ve sadece iyonik halini ihtiva eden iki karışımın spektrumunun üst üste çakıştırılmasıyla K_a tayini için en uygun dalga boyunun 270 nm olduğu tesbit edildi (Şekil 2.3.1).



Şekil 2.3.1. BAFGH_2 'nin $I = 0,20$ ve 25°C 'daki A moleküler halin (pH 8,8), ve B iyonlaşmış halin (pH 14,3) spektrumu.

Her bir pH' daki spektrumdan 270 nm' deki absorbans değerleri bulundu ve her bir pH için (1.3.1) eşitliğinden ϵ değerleri hesaplandı. ϵ ile pH arasında grafik çizildi (Şekil 2.3.2) ve (1.2.7) bağıntısı kullanılarak K_a hesaplandı.



Şekil 2.3.2. BAFGH₂ için I=0,20'de 30±0,1°C'lardaki ϵ -pH grafiği

Tablo 2.3.1. Ligandların farklı sıcaklıklardaki pK_a değerleri

Ligand	pK_a			
	25°C	30°C	35°C	40°C
BAFGH ₂	12,07	11,95	11,88	11,76
OTFGH ₂	11,83	11,74	11,66	11,54
PTFGH ₂	11,90	11,84	11,71	11,64

0,20 iyonik şiddeti için yapılan deneyler 30,35 ve 40±0,1°C' larda, karışımlar her defasında yeniden hazırlanarak tekrarlandı.

Deneyler yukarıdaki sıcaklıkların her birinde 0,13 ve 0,07 iyonik şiddetleri

için de aynı şekilde yapıldı. Her deney üç kez tekrarlandı.

Üç ligand için de K_a tayini aynı dalga boyunda ve aynı şekilde yapıldı ve pK_a değerleri Tablo 2.3.1' de verildi.

2.4. Kompleks Stokiyometrilere Tayini

Her üç ligandın da Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarıyla verdikleri komplekslerin metal/ligand mol oranı 1:2 olarak Job metoduyla tesbit edildi.

2.5. Komplekslerin Kararlılık Sabiti ve Termodinamik Parametrelerinin Tayini

2.5.1. BAFGH₂ İle Yapılan Deneyler

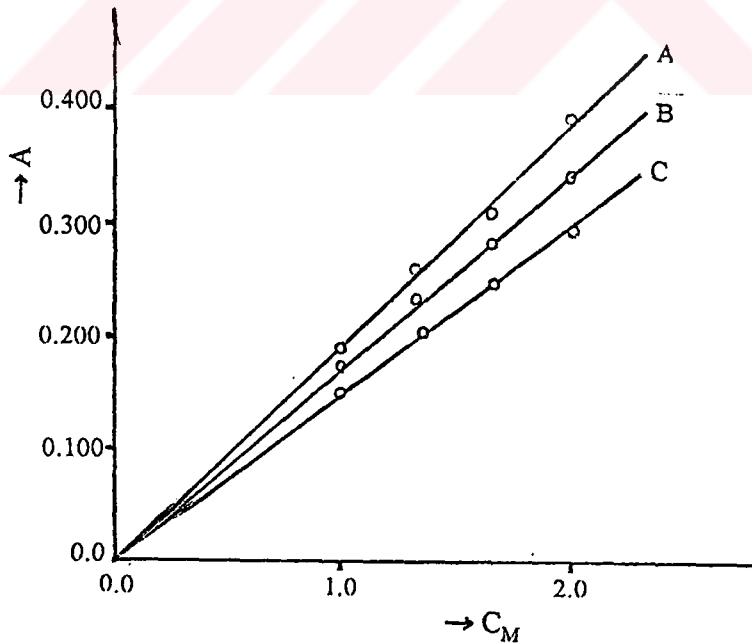
Molar absorblama katsayısı tayini: 10 ml' lik bir balon jöjeye 4,30-5,40 ml etanol 0,03-0,25 ml metal çözeltisi, 2 ml 1 M NaNO₃ çözeltisi ve X ml BAFGH₂ çözeltisi ilave edildiğinde toplam hacim 10 ml olacak şekilde distile su ilave edilerek, metal konsantrasyonu farklı beş karışım hazırlandı ($I = 0,20$). Bu karışımlar 15 dakika 25°C' daki termostatlı su banyosunda bekletildi. Bu karışımlara aynı süre ve sıcaklıkta bekletilmiş BAFGH₂ çözeltisinden X ml ilave edilerek reaksiyon başlatıldı (X optimum BAFGH₂ konsantrasyonunu karşılayacak hacin olup Co(II), Ni(II) ve Cu(II) deneyleri için sırasıyla 0,6, 1,6 ve 1,7 ml' dir). Daha sonra spektrofotometrede, kompleksin maksimum absorbans verdiği dalga boyunda absorbans değişimleri, referanslarına karşı reaksiyon tamamlanıncaya kadar takip edildi (Referanslar karışımdaki metal çözeltileri yerine distile su alınarak hazırlandı).

Kararlılık sabiti tayini: 10 ml' lik bir balon jöjeye 5,95-5,50 ml etanol 0,10-

0,95 ml metal çözeltisi, 2 ml 1 M NaNO_3 çözeltisi ve BAFGH_2 /metal mol oranı 2 olacak şekilde BAFGH_2 çözeltisi ilave edildiğinde toplam hacim 10 ml olacak şekilde distile su ilave edilerek beş farklı karışım hazırlandı ($I = 0,20$). Bu karışımlar 15 dakika 25°C ' daki termostatlı su banyosunda bekletildi. Her bir karışıma aynı şartlarda bekletilmiş BAFGH_2 çözeltisinden ilave edilerek reaksiyon başlatıldı. Absorbans değişimleri molar absorblama katsayısı tesbitinde yapılan işlemlere benzer şekilde ölçüldü.

0,20 iyonik şiddetinde molar absorblama katsayısı ve kararlılık sabiti tayini için yapılan deneyler $30, 35$ ve $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ' larda karışımlar her defasında yeniden hazırlanarak tekrarlandı.

Deneyler yukarıdaki sıcaklıkların her birinde 0,13 ve 0,07 iyonik şiddetleri için de tekrarlandı (Bu iyonik şiddetleri sağlamak için 1 M NaNO_3 çözeltisinden uygun hacimler alınıp kullanılan NaNO_3 ' ün çözücüsü olan tampon çözeltisi ile 2 ml' ye tamamlandı). Her deney üç kez tekrarlandı.



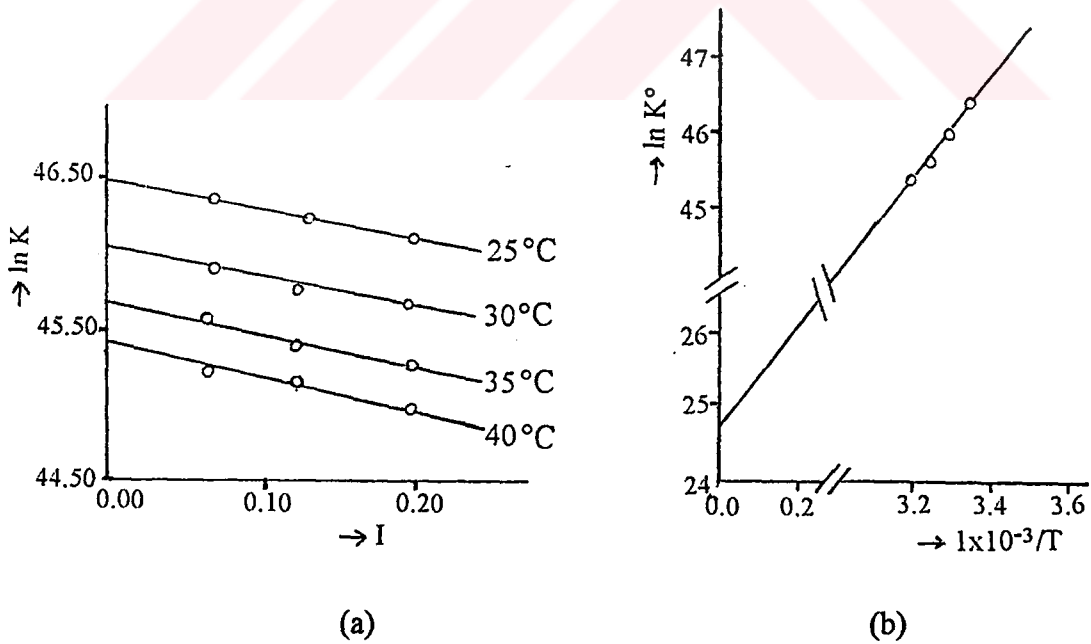
Şekil 2.5.1.1. 279 nm ve pH 5,6' da $\text{Cu}(\text{BAFGH})_2$ için A $I=0,07$, B $I=0,13$ ve C $I=0,20$ ' deki $A-C_M$ grafikleri.

BAFGH₂ ile yapılan deneylerin değerlendirilmesi: Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının BAFGH₂ ile verdikleri kompleksler kırmızı-kahve renktedir.

Giriş bölümünde açıklandığı gibi absorbands ile metal konsantrasyonu arasında çizilen grafiklerden molar absorblama katsatıları hesaplandı (Şekil 2.5.1.1). Komplekslerin maksimum absorbands verdikleri dalga boyları, molar absorblama katsayıları ve optimum pH' ları Tablo 2.5.1.1' de verilmiştir.

Tablo 2.5.1.1. BAFGH₂ - metal komplekslerinin spektrofotometrik karakteristikleri.

Kompleksler	λ_{\max} (nm)	ϵ (L/mol cm)			optimum pH
		I=0,07	0,13	0,20	
Co(BAFGH) ₂	272	25370	27660	30300	9,5
Ni(BAFGH) ₂	324	12530	12120	11620	5,6
Cu(BAFGH) ₂	279	18750	16900	14800	5,6



Şekil 2.5.1.2. a) 25,30,35 ve 40±0,1°C' lar için ln K - I, b) ln K° - 1/T grafiği. Cu(BAFGH)₂ kompleksi için.

Giriş bölümünde verilen (1.4.8) denklemi kullanılarak $\ln K$ değerleri hesaplandı. Her bir sıcaklık ve iyon şiddetinde beş farklı konsantrasyon için hesaplanan $\ln K$ değerlerinin ortalaması alındı. Her bir sıcaklık için ortalama $\ln K$ ' lar iyonik şiddete karşı grafiğe geçirildi (Şekil 2.5.1.2a). Eğriler sıfır iyonik şiddete ekstrapole edilerek, komplekslerin termodinamik kararlılık sabitleri ($\ln K^\circ$) bulundu.

Her bir metal-ligand sistemi için (1.6.2) bağıntısı kullanılarak ΔG° değerleri ve (1.6.3) bağıntısından $\ln K^\circ$ ile $1/T$ (deneyde çalışılan sıcaklıklar) arasında çizilen lineer doğrunun eğiminden ΔH° , $\ln K^\circ$ eksenini kesim noktasından da ΔS° hesaplandı (Şekil 2.5.1.2b). Bulunan değerler Tablo 2.5.1.2' de verildi.

Tablo 2.5.1.2. BAFGH₂ komplekslerinin farklı sıcaklıklar ve farklı iyonik şiddetlerdeki kararlılık sabitleri ve termodinamik parametreleri

Sıcaklık(°C)	$\ln K$			$\ln K^\circ$	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$-\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$+\Delta S^\circ$ (J/mol K)
	$I=0,07$	0,13	0,20				
Cu(BAFGH)₂							
25	46,36	46,23	46,12	46,48	115,23	53,80	205,71
30	45,93	45,76	45,66	46,06	116,10		
35	45,54	45,40	45,27	45,68	117,04		
40	45,28	45,07	44,93	45,45	118,34		
Ni(BAFGH)₂							
25	46,20	46,14	46,08	46,26	114,68	40,46	248,69
30	45,87	45,79	45,76	45,92	115,75		
35	45,62	45,56	45,50	45,68	117,04		
40	45,41	45,34	45,29	45,47	118,40		
Co(BAFGH)₂							
25	37,88	37,52	37,03	38,35	95,07	61,49	112,50
30	37,36	36,83	36,29	37,92	95,58		
35	36,87	36,26	35,64	37,52	96,13		
40	36,40	35,83	35,04	37,16	96,76		

2.5.2. OTFGH₂ ile Yapılan Deneyler

Molar absorblama katsayısı tayini: BAFGH₂ komplekslerinin molar absorblama katsayıları tayininde yapılan işlemler OTFGH₂ için de tekrarlandı. Farklı olarak 10 ml karışım için etanolden 2,80-5,20 ml, metal çözeltisinden 0,10 - 0,30 ml ve X' den de Co(II), Ni(II) ve Cu(II) deneyleri için sırasıyla 0,80, 3,20 ve 0,80 ml alındı.

Kararlılık sabiti tayini: BAFGH₂ komplekslerinin kararlılık sabitleri tayininde yapılan işlemler OTFGH₂ için de tekrarlandı. Farklı olarak 10 ml karışım için etanolden 5,95 - 5,10 ml ve metal çözeltisinden de 0,10 - 0,30 ml alındı.

Tablo 2.5.2.1. OTFGH₂ - metal komplekslerinin spektrofotometrik karekteristikleri.

Kompleksler	λ_{\max} (nm)	ϵ (L/mol cm)			optimum pH
		I=0,07	0,13	0,20	
Co(OTFGH) ₂	305	27450	25000	23420	9,5
Ni(OTFGH) ₂	330	14000	13550	13000	5,6
Cu(OTFGH) ₂	289	11670	11210	10800	5,6

OTFGH₂ ile yapılan deneylerin değerlendirilmesi: Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metal iyonlarının OTFGH₂ ile verdikleri kompleksler kırmızı-kahve renktedir. BAFGH₂ ile yapılan deneylerin değerlendirilmesi bölümündeki benzer grafikler çizildi ve benzer hesaplamalar yapıldı. OTFGH₂ komplekslerinin spektrofotometrik karekteristikleri Tablo 2.5.2.1' de; ln K, ln K° ve termodinamik parametreleri de Tablo 2.5.2.2' de verildi.

Tablo 2.5.2.2. OTFGH₂ komplekslerinin farklı sıcaklıklar ve farklı iyonik şiddetlerdeki kararlılık sabitleri ve termodinamik parametreleri

Sıcaklık(°C)	ln K			ln K°	-ΔG° (kJ/mol)	- ΔH° (kJ/mol)	+ΔS° (J/mol·K)
	I= 0,07	0,13	0,20				
Cu(OTFGH)₂							
25	53,75	54,00	54,27	53,47	132,55	117,51	50,47
30	53,01	53,32	53,62	52,69	132,76		
35	52,22	52,45	52,73	51,94	133,08		
40	51,45	51,73	51,97	51,19	133,29		
Ni(OTFGH)₂							
25	43,55	43,52	43,49	43,58	108,04	30,20	261,00
30	43,32	43,29	43,27	43,34	109,24		
35	43,14	43,10	43,05	43,19	110,66		
40	42,93	42,88	42,83	42,98	111,91		
Co(OTFGH)₂							
25	34,18	34,25	34,35	34,09	84,51	72,59	40,24
30	33,81	33,87	34,03	33,68	84,89		
35	33,33	33,49	33,65	33,16	84,96		
40	33,03	33,26	33,62	32,70	85,14		

2.5.3. PTFGH₂ ile Yapılan Deneyler

Molar absorblama katsayısı tayini: BAFGH₂ komplekslerinin molar absorblama katsayıları tayininde yapılan işlemler PTFGH₂ için de tekrarlandı. Farklı olarak 10 ml karışım için etanolden 5,65-5,70 ml, metal çözeltisinden 0,10 - 0,20 ml ve X' den de Co(II), Ni(II) ve Cu(II) deneyleri için sırasıyla 0,30, 0,30 ve 0,35 ml alındı.

Kararlılık sabiti tayini: BAFGH₂ komplekslerinin kararlılık sabitleri tayininde yapılan işlemler PTFGH₂ için de tekrarlandı. Farklı olarak 10 ml karışım için etanolden 5,95 - 5,70 ml ve metal çözeltisinden de 0,10 - 0,30 ml alındı.

PTFGH₂ ile yapılan deneylerin değerlendirilmesi: Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metal iyonlarının PTFGH₂ ile verdikleri kompleksler kırmızı-kahve renktedir.

BAFGH₂ ile yapılan deneylerin değerlendirilmesi bölümündeki benzer grafik-

ler çizildi ve benzer hesaplamalar yapıldı. PTFGH₂ komplekslerinin spektrofotometrik karakteristikleri Tablo 2.5.3.1' de; ln K, ln K° ve termodinamik parametreleri de Tablo 2.5.3.2' de verildi.

Tablo 2.5.3.1. PTFGH₂ - metal komplekslerinin spektrofotometrik karakteristikleri.

Kompleksler	λ_{\max} (nm)	ϵ (L/mol cm)			optimum pH
		I=0,07	0,13	0,20	
Co(PTFGH) ₂	290	24050	22660	21200	9.5
Ni(PTFGH) ₂	290	14500	14270	14100	9.5
Cu(PTFGH) ₂	290	9700	9250	8850	9.5

Tablo 2.5.3.2. PTFGH₂ komplekslerinin farklı sıcaklıklar ve farklı iyonik şiddetlerdeki kararlılık sabitleri ve termodinamik parametreleri

Sıcaklık(°C)	ln K			ln K°	-ΔG° (kJ/mol)	- ΔH° (kJ/mol)	+ΔS° (J/mol K)
	I= 0,07	0,13	0,20				
Ni(PTFGH)₂							
25	35,48	34,84	34,10	36,22	89,79	58,29	105,43
30	35,04	34,47	33,69	35,79	90,21		
35	34,61	33,91	33,19	35,36	90,60		
40	34,25	33,59	32,70	35,11	91,42		
Co(PTFGH)₂							
25	36,14	35,91	35,76	36,32	90,04	72,94	57,37
30	35,69	35,54	35,38	35,85	90,36		
35	35,14	34,98	34,78	35,34	90,55		
40	34,77	34,60	34,47	34,92	90,92		
Cu(PTFGH)₂							
25	33,70	34,29	34,78	33,15	82,18	59,57	76,00
30	33,24	33,55	34,04	32,79	82,65		
35	32,78	33,10	33,45	32,42	83,07		
40	32,25	32,54	32,77	31,99	83,29		

3. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

İyi bir çözücü olması nedeniyle çalışmamızda çözücü olarak N,N-dimetilformamid (DMF)' in kullanılması düşünüldü. Fakat K_a tayininde yüksek pH' larda DMF' nin bozunduğu gözlemlendi. Ayrıca DMF' nin bazik bir çözücü olması nedeniyle ortamın pH' ını az da olsa etkiledi. Bu nedenlerden dolayı çalışma DMF ortamı yerine etanol-su ortamında yapıldı. İyon şiddetini ayarlamak için kullanılan NaNO_3 saf etanolde yeteri kadar çözünmediğinden ve oksim-metal kompleksleri saf su ortamında çöktüklerinden; çalışmada optimum çözücü ortam olarak 60:40 etanol-su karışımı kullanıldı.

Ligandların K_a tayini için farklı metodlar denendi. Titrasyon metodunda çizilen titrasyon eğrisinde sıçramanın olduğu bölge gözlenemedi. İzobestik nokta tayinine dayanan metotta (26) ise izobestik nokta belirlenemedi. Bu nedenlerle bu metodlar kullanılmadı ve K_a değerleri Stenström ve Goldsmith (27) metodu ile hesaplandı. Yüksek pH' larda oksimin bozunma ihtimali olduğundan (26), bu metod tatbik edilirken spektrumlar çözeltiye ligand ilavesinden hemen sonra alındı. Oksimler safsızlık içerdiklerinde K_a ' ları hassas olarak tayin edilemedi.

Çalışmada kullanılan ligandların çalışma sıcaklıklarındaki pK_a değerleri Tablo 2.3.1'de verilmiştir. pK_a değerlerinin iyonik şiddetle hissedilebilir derecede değişmediği, fakat sıcaklıkla ters orantılı olarak az arttığı gözlemlendi. pK_a değerlerinden bu ligandların çok zayıf asidik karakterde olduğu görülmektedir.

Co(II) , Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının üç ligandla verdikleri komplekslerin molar absorblama katsayıları sıcaklıkla hissedilebilir derecede değişmediği halde iyon şiddetiyle değişmektedir. BAFGH_2 ' nin Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri ve OTFGH_2 ve PTFGH_2 'nin üç metal iyonu ile verdikleri komplekslerin molar absorblama katsayıları iyon şiddetiyle ters, BAFGH_2 ' nin Co(II) kompleksininki ise doğru orantılı olarak artmaktadır.

Bu komplekslerin reaksiyon hızları pH' a bağlıdır. BAFGH_2 ve OTFGH_2 ' nin

Ni(II) ve Cu(II) iyonlarıyla verdikleri kompleksler pH 5,6' da anında oluşmaktadır. Aynı ligandların Co(II) ile verdikleri komplekslerin oluşum hızı pH 5,6' da çok çok yavaştır. pH arttırıldığı zaman bu komplekslerin oluşum hızları da artmaktadır. $pH \geq 10'$ da bulanma görüldüğünden bu ligandların Co(II) deneyleri pH 9,5' de yapıldı. Bu pH da bile bu reaksiyonlar bir saatte tamamlanmaktadır.

PTFGH₂' nin üç metalle de verdiği kompleksler için optimum pH 9,5 olarak tesbit edildi. Bu pH' da Ni(II) kompleksinin oluşumu 10 dakikada tamamlanırken Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin oluşumu bir saat sürmektedir.

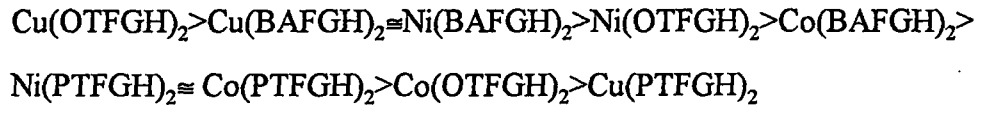
Termodinamik çalışması yapılan dokuz kompleks için de metal/ligand mol oranının Job metoduyla 1:2 olduğu tesbit edildi. Bu sonuç her üç oksimin de bidentat (iki dişli) ligand olarak davrandığını göstermektedir.

Komplekslere ait termodinamik parametreler Tablo 2.5.1.2, Tablo 2.5.2.2 ve Tablo 2.5.3.2' de verilmiştir. Komplekslerin tümünde ln K değerleri sıcaklıkla ters orantılı olarak artmaktadır. BAFGH₂' nin üç metalle, OTFGH₂' nin Ni(II) ile ve PTFGH₂' nin Ni(II) ve Co(II) ile verdikleri komplekslerin kararlılık sabitleri iyon şiddeti ile ters orantılı olarak artarken, OTFGH₂' nin Cu(II) ve Co(II) ile ve PTFGH₂' nin Cu(II) ile verdikleri komplekslerin kararlılık sabitleri ise iyon şiddeti ile doğru orantılı olarak artmaktadır.

Her bir metal-ligand sistemi için ln K° değerleri ile 1/T arasında çizilen grafiğin lineer olması, kompleksleşme reaksiyonlarına ait ΔH° ve ΔS° değerlerinin çalışma sıcaklığı aralığında, sıcaklığa bağlı olmadığını, dolayısıyla $\Delta C_p^\circ = 0$ olduğunu gösterir. ΔH° ve ΔG° ' nin negatif değerler alması kompleksleşme reaksiyonlarının ekzotermik ve istemli olduğunu göstermektedir. Ayrıca ΔS° değerlerinin pozitif olması da kompleksleşme reaksiyonlarının istemli olduğunu gösterir.

Komplekslerin ΔG° değerlerine bakıldığında kararlılık sırasının: BAFGH₂ komplekslerinde Cu(II) \approx Ni(II) > Co(II); OTFGH₂ komplekslerinde Cu(II) > Ni(II) > Co(II) ve PTFGH₂ komplekslerinde ise Co(II) \approx Ni(II) > Cu(II) olduğu görülmektedir.

Bütün kompleksler birbirleriyle karşılaştırıldıklarında ise kararlılık sırasının aşağıdaki gibi olduğu görülmektedir.



4. KAYNAKLAR

1. TSCHUGAEFF, L., 1907. "Benzildioxime", Ber. Deutsch. Ges. 40, 3498.
2. "Metal Complexes May be Better Anticancer Drugs", Chem. and Eng. News, April 19, 36, 1982.
3. BEKAROĞLU, Ö., 1972. "Koordinasyon Kimyası", İ. Ü. Kimya Fak. Yayını, İSTANBUL, 60.
4. CHAKRAVORTY, A., 1974. "Coordination Chemistry", Rev. 13,1.
5. BENDİTO, D. P., 1984. "Inorganic Differential Kinetic Analysis", Analyst, 109, 891.
6. BAŞARAN, B., AVŞAR, E., ERİM, F. B. and GÖÇMEN, A., 1991. "Thermodynamics of Benzoat Complexes of Cobalt(II), Nickel(II) and Manganese(II) in Aqueous Solution", Thermochim. Acta, 186, 145.
7. BHARDWAJ, S., ANSARI, M. N. and JAIN, M. C., 1988. "Thermodynamic Studies of Some Complexes of 2-Mercaptophenyl-4-Benzamidothiosemicarbazide", Thermochim. Acta, 136, 315.
8. BHARDWAJ, S., ANSARI, M. N. and JAIN, M. C., 1990. "Thermodynamic Stabilities of Fe(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes of 2-Hydroxyphenyl-4-Benzamidothiosemicarbazide", Chim. Acta Turcica, 18, 443.
9. GARK, B. S. AND JAIN, V. K., 1989. "Evaluation of Thermodynamic Parameters and Stability Constants of Bivalent Metal Complexes of Biologically Active o-Vanillinsemicarbazone", Thermochim. Acta, 138, 21.
10. OMS, M. T., FORTEZA, R. and CERDA, V., 1989. "Thermometric Study of Metal-Nitrogenated-Ligand Complexes. I. Ethylenediamine Complexes With Ag(I), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II), Cd(II) and Co(II)", Thermochim. Acta, 138, 1.
11. ATALAY, T. and ÖZKAN, E. "Thermodynamic Studies of Some Complexes of 4'-Morpholinoacetophenone Thiosemicarbazone", Thermochim. Acta. Basımda.
12. ATALAY, T. and ÖZKAN, E. "Evaluation of Thermodynamic Parameters and Stability Constants of Cu(II), Hg(II) and Ag(I) Complexes of 2-Methyl-indole-3-Carboxaldehyde Thiosemicarbazone", Thermochim. Acta. Basımda.
13. ATALAY, T. and ÖZKAN, E. "Thermodynamic Stabilities. Thermodynamic Parameters of Some Complexes of 4'-Morpholinoacetophenone-4-Phenyl-3-Thiosemicarbazone", Thermochim. Acta. Basımda.

14. MANNOSAKIS, G. and KOUMTZIS, TH., 1969. "Study on Complexes of Fe(III), Cu(II) and UO₂(II) With Benzanilidoxime", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 3851.
15. CHARLES, R. G. and FREISER, H., 1954. "Structure and Behavior of Organic Analytical Reagents V. Dimethylglyoxime and Its Oxygen Monomethyl Ether", *Analytica Chim. Acta*, 11, 101.
16. SHAH, N.R. and SHAH, J. R., 1981. "The Effect of Ligand Field Splitting on Thermodynamic Properties of Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) and Mn(II) Chelates of Some 4-Oximino-2-Pyrazolin-5-ones", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1583.
17. REDDY, K. A., REDDY, Y. K. and RAO, S. B., 1981. "pH Metric and Thermal Study of the Gallacetophenoneoximate Complexes of Some Bivalent Metal Ions", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1933.
18. BANERJEA, D. K. and TRIPATHI, K. K., 1960. "Spectrophotometric Determination of Iron and Copper With Methyl-2-Pyridyl Ketoxime and Their Simultaneous Determination in Mixture", *Anal. Chem.*, 32, 1196.
19. AGRAWAL, R. C., SINGH, V. and AGRAWAL, G. K., 1980. "Physicochemical Studies of Pd(II), Cu(II) and Ni(II) Complexes of Arylazo -bis-Asetaldoximes", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 1073.
20. UÇAN, H. İ. and MİRZAOĞLU, R., 1990. "Synthesis and Complex Formation of Six New Unsymmetrical vic-Dioximes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 20, 437.
21. SMITH, P. A. S., 1966. "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds" , 2, New York, Benjamin, 29.
22. MOLLER, C. R., 1966. " Chemistry of Organic Compounds", 3 rd. Edition, Philadelphia, W.B. Saunders Company.
23. SERİN, S. and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "The Synthesis and Complex Formation of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-bis-(Hydroximino)-Imidazoline", *Z. Anorgem Allg. Chem.*, 496, 192.
24. UNGNADE, H.E., FRITZ, G. and KISSINGER, L. W., 1963. "Structure of Some and Physical Properties of Glyoximes", *Tetrahedron*, 19, 235.
25. PATEL, R. P. and PATEL, R. D., 1970. "Proton-Ligand Stability Constants of Some ortho-Hydroxy Phenones and Their Oximes", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2591.
26. BANKS, C. V. and CHARLSON, A. B., 1952. "Determination of Acidic Dissociation Constants of Several vic-Dioximes", *Anal. Chim. Acta*, 7, 291.

27. STENSTRÖM, W. and GOLDSMITH, N., 1926. "Determination of the Dissociation Constants of Phenol and the Hydroxyl Group of Tyrosine by Means of Absorption Measurements in the Ultra-Violet", J.Phys. Chem., 30,1926.
28. HÜSEYİNZADE, A. and İREZ, G., 1990. "Bazı Amino Glioksimlerin K_a Sabitle-
rinin Tayini", Selçuk Üniv. Fen-Ed. Fak. Fen dergisi, 10, 16.
29. ÖZLER, M. A., 1989. "Hidroksamik Asit Klorürleri Sentezi ve Bunların pK_a
Tayinleri", Yük. Lisans Tezi, Selçuk Üniv. Fen Bil. Enstitüsü, Konya.
30. GÜNDÜZ, T., 1990. "Instrümental Analiz", 2. Baskı, Bilge Yayıncılık, Ankara,
21 ve105.



5. ÖZGEÇMİŞ

Gaziantep' in Kilis ilçesinde 1966 yılında doğan Sabri ALPAYDIN ilk, orta ve lise tahsilini aynı ilçede tamamladıktan sonra 1986 yılında S. Ü. Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Eğitimi Kimya Anabilim Dalına kaydoldu. Haziran 1990' da mezun oldu. Şubat 1991' de aynı fakültede Uzman olarak göreve başladı ve halen bu göreve devam etmektedir.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ